

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/089837 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03B 37/014,
37/012

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003665

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. April 2004 (06.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 487.1 9. April 2003 (09.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HERAEUS TENEVO AG [DE/DE]; Quarzstrasse 8,
63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖTZ, Gerhard
[DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 21, 63741 Aschaff-
enburg (DE). BRÄUER, Karsten [DE/DE]; Königsberger
Strasse 24, 63486 Bruchköbel (DE). HÜNERMANN,
Michael [DE/DE]; Drosselweg 19, 63755 Alzenau (DE).
SCHMIDT, Richard [DE/DE]; Hanauer Strasse 28,
63546 Hammersbach (DE). FABIAN, Heinz [DE/DE];
Westring 29, 63762 Grossostheim (DE). TREBER, Nor-
bert [DE/DE]; Liesingstrasse 6, 63457 Hanau (DE).

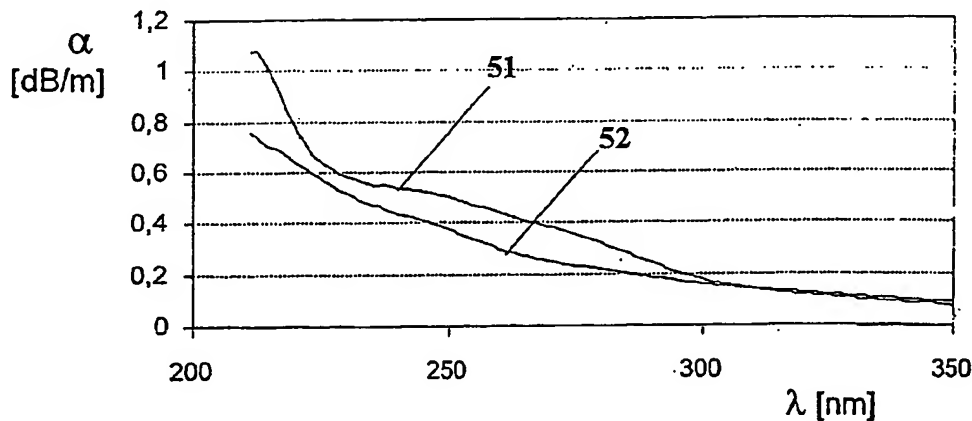
(74) Anwalt: STAUDT, Armin; Edith-Stein-Strasse 22, 63075
Offenbach/Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A BLANK MOLD FOR OPTICAL FIBERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER VORFORM FÜR OPTISCHE FASERN



(57) Abstract: In a known method for the production of a blank mold for optical fibers, a fluorine-doped SiO₂ enveloping glass is produced on a core glass cylinder that rotates about its longitudinal axis, wherein a silicon-containing starting substance is fed to a plasma burner, said substance is then oxidized in a plasma flame assigned to the plasma burner to obtain SiO₂ particles, the SiO₂ particles are deposited by layers on the enveloping surface of the cylinder of the core glass cylinder in the presence of fluorine and sintered into the enveloping glass. The invention aims at providing an economical method, which builds upon the above-mentioned method, in order to produce a blank mold from which optical multi-mode fibers (52) can be obtained. In comparison with fibers (51) produced according to standard methods, said optical multi-mode fibers are characterized by high initial transmission in the UV wavelength range and good resistance with respect to brief UV radiation, more particularly in the 210-300 nm wavelength range. According to the invention, a plasma flame that irradiates an ultraviolet light having a wavelength of 214 nm with an intensity of at least 0.9 ?W -determined on the basis of plasma flame intensity measurement- is used for the formation and deposition of the SiO₂-particles on the core glass.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/089837 A3



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) *Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):* ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

20. Januar 2005

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Bei einem bekannten Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern wird ein mit Fluor dotiertes SiO₂-Mantelglas auf einem um seine Längsachse rotierenden Kernglaszylinder erzeugt, indem einem Plasmabrenner eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt wird, diese in einer dem Plasmabrenner zugeordneten Plasmaflamme zu SiO₂-Partikeln oxidiert und die SiO₂-Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders schichtweise abgeschieden und zu dem Mantelglas gesintert werden. Um hiervon ausgehend ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung einer Vorform bereitzustellen, aus der optische Multimodefasern (52) erhalten werden können, die sich gegenüber den nach dem Standardverfahren hergestellten Fasern (51) durch hohe Anfangstransmission im UV-Wellenlängenbereich und guter Beständigkeit gegenüber kurzweiliger UV-Strahlung, insbesondere im Wellenlängenbereich zwischen 210 und 300 nm, auszeichnen, wird erfindungsgemäss vorgeschlagen, dass zur Bildung und Abscheidung der SiO₂-Partikel auf dem Kernglaszylinder eine Plasmaflamme eingesetzt wird, die ultraviolette Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität von mindestens 0,9 µW - ermittelt anhand der Plasmalampenintensitätsmessung - abstrahlt.

2/10

Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern durch Erzeugen einer mit Fluor dotierten SiO_2 -Mantelglasschicht auf einem um seine Längsachse rotierenden Kernglaszylinder, indem einem Plasmabrenner eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt, diese in einer dem Plasmabrenner zugeordneten Plasmaflamme zu SiO_2 -Partikeln oxidiert und die SiO_2 -Partikel
10 unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders schichtweise abgeschieden und zu dem Mantelglas gesintert werden.

- Ein derartiges Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern und eine gattungsgemäße Vorform sind in der DE 25 36 457 A1 beschrieben. Zur Herstellung der Vorform wird ein Kernglaszylinder aus undotiertem Quarzglas bereit-
15 gestellt, auf dessen Zylinderaußenmantel mit Fluor dotiertes Quarzglas als Mantelglasschicht abgeschieden wird. Zur Erzeugung der Mantelglasschicht wird ein induktionsgekoppelter Plasmabrenner eingesetzt, dem ein Gasstrom zugeführt wird, der eine wasserstofffreie Siliziumverbindung und Sauerstoff enthält. Außerdem wird in die dem Plasmabrenner zugeordnete Plasmaflamme eine fluorhaltige
20 Verbindung eingeleitet. Aus den Ausgangssubstanzen bilden sich in der Plasmaflamme fluorhaltige SiO_2 -Partikel. Diese werden auf dem um seine Längsachse rotierenden Kernglaszylinder schichtweise abgeschieden und unter Bildung der fluorhaltigen SiO_2 -Mantelglasschicht auf der Kernglasschicht direkt gesintert.

- Das beschriebene Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern
25 wird auch als "POD-Verfahren" (Plasma Outside Deposition) bezeichnet. Der Kernglaszylinder wird in der Regel durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse siliziumhaltiger Ausgangssubstanzen mittels Verfahren hergestellt, die unter der Bezeichnung VAD-Verfahren (Vapor Phase Axial Deposition), OVD Verfahren (Outside Vapor Phase Deposition), MCVD-Verfahren (Modified Chemical Vapor
30 Deposition) und PCVD Verfahren (oder auch PECVD-Verfahren; Plasma Enhanced- Chemical Vapor Deposition) allgemein bekannt sind. Der Kernglaszylinder

BESTÄTIGUNGSKOPIE

- 2 -

besteht meist aus undotiertem Quarzglas, kann aber auch die Brechzahl verändernde Dotierstoffe enthalten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern, durch Bereitstellen eines Mantelglasrohres aus mit Fluor dotiertem

- 5 Quarzglas zur Umhüllung eines Kernglases, wobei zum Erzeugen des Mantelglasrohres einem Plasmabrenner eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt, diese in einer dem Plasmabrenner zugeordneten Plasmaflamme zu SiO_2 -Partikeln oxidiert und die SiO_2 -Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche eines um seine Längsachse rotierenden Substratrohres aus Quarzglas
- 10 schichtweise abgeschieden und gesintert werden.

Ein derartiges Verfahren ist in der US 6,253,580 B1 beschrieben. Zur Herstellung eines Mantelglasrohres aus fluordotiertem Quarzglas nach dem POD-Verfahren wird eine trockene Plasmaflamme erzeugt, in welcher SiCl_4 zu SiO_2 -Partikeln oxidiert, und diese auf einem Substratrohr abgeschieden und sofort verglast werden.

- 15 Durch Einleiten von Fluor in die Plasmaflamme wird ein Mantelglasrohr aus fluordotiertem Quarzglas erhalten. Das Substratrohr besteht aus dotiertem oder aus undotiertem Quarzglas. Das so erhaltene Mantelglasrohr wird als Umhüllungsmaterial für ein Kernglas für die Herstellung einer Vorform für optische Fasern verwendet.

- 20 Durch Elongieren der Vorform in einem Ziehverfahren werden daraus optische Fasern erhalten. Diese werden unter anderem für die Übertragung energiereicher, ultravioletter Strahlung, beispielsweise für Anwendungen in der Spektroskopie, in der Medizintechnik oder in der Photolithographie zur Herstellung von Halbleiterbauelementen eingesetzt. Die entsprechenden Apparate und Maschinen sind
- 25 häufig mit Excimerlasern bestückt, die energiereiche, gepulste Laserstrahlung einer Wellenlänge von 248 nm (KrF-Laser) oder von 193 nm (ArF-Laser) abgeben.

Kurzwellige UV-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 190 nm und 250 nm kann im Quarzglas der Fasern Defekte erzeugen, die zu Absorptionen führen. Es sind verschiedene Schädigungsmechanismen und -verläufe beschrieben worden.

- 30 Häufig zeigen die Quarzglasfasern eine allmähliche Abnahme der Transmission von Beginn der Bestrahlung an. Die Transmission verringert sich bis zu einem

"Plateauwert", ab dem sie sich auch bei längerer Bestrahlung nur noch wenig verändert. Dieser Effekt wird als „Fotodegradation“ bezeichnet. Das Ausmaß der Defektbildung und der Fotodegradation hängen von der Qualität des jeweiligen Quarzglases ab, die im Wesentlichen durch strukturelle Eigenschaften, wie Dichte, Brechzahlverlauf, Homogenität und chemische Zusammensetzung bestimmt wird. Ein wesentlicher Parameter ist dabei die Anzahl sogenannter "Vorläuferzentren". Darunter werden bereits anfänglich in der Quarzglasmatrix der Vorform oder der Faser vorhandene Defekte verstanden, die bei andauernder UV-Bestrahlung zum Anstieg der Absorption führen (induzierte Absorption). Es hat sich gezeigt, dass bei dem bekannten Verfahren - vermutlich infolge des UV-Anteils der Plasmaflamme - sowohl eine induzierte Absorption im UV-Wellenlängenbereich hervorgerufen wird, die zu einer geringen Anfangstransmission der optischen Faser führen kann, als auch „Vorläuferzentren“ in großer Zahl im Kernglaszylinder während der Abscheidung der Mantelglasschicht erzeugt werden, die zu einer verstärkten Fotodegradation in der Faser führen. Die nach dem bekannten Verfahren hergestellten Vorformen führen daher häufig zu einem ungünstigen Verhalten der daraus gezogenen Faser gegenüber kurzweiliger UV-Strahlung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung einer Vorform bereitzustellen, aus der Fasern mit hoher Anfangstransmission im UV-Wellenlängenbereich und mit guter Beständigkeit gegenüber kurzweiliger UV-Strahlung erhalten werden können.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß einerseits dadurch gelöst, dass zur Bildung und Abscheidung der SiO_2 -Partikel auf dem Kernglaszylinder eine Plasmaflamme eingesetzt wird, die ultraviolettes Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität von mindestens 0,9 μW - ermittelt anhand der Plasmaflammenintensitätsmessung - abstrahlt.

Bei einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Bildung und Abscheidung der SiO_2 -Partikel auf dem Kernglaszylinder eine Plasmaflamme erzeugt, die eine Mindestintensität an ultravioletter Strahlung von 0,9 μW bei der Wellenlänge von 214 nm abstrahlt. Eine geeignete Methode für die Messung der Plasmaflammenintensität im ultravioletten Wellenlängenbereich ist bisher in der

Fachliteratur noch nicht beschrieben worden. Um die von der Plasmaflamme abgestrahlte UV-Strahlung quantitativ bestimmen zu können, wurde daher eine Methode entwickelt, deren Messaufbau und Messbedingungen weiter unten anhand Figur 3 erläutert sind. Diese Messmethode wird im Folgenden auch als PFI-Methode (Plasma-Flammen-Intensitätsmessung) bezeichnet.

- Anhand derartiger Messungen der Plasmaflammenintensität zeigte sich erwartungsgemäß, dass die abgestrahlte UV-Intensität mit der in das Plasma eingespeisten elektrischen Leistung zunimmt. Bei den bisherigen POD-Verfahren liegt die Intensität der UV-Strahlung dieser Wellenlänge standardmäßig bei etwa 0,8 μW . Es wurde gefunden, dass bei einer Erhöhung der Intensität an kurzwelliger UV-Strahlung der Plasmaflamme Vorformen erhalten werden, aus denen optische Fasern gezogen werden, die sich durch einen höheren Anfangstransmission im UV sowie ein besseres Schädigungsverhalten gegenüber energiereicher UV-Strahlung auszeichnen.
- Eine mögliche Erklärung für diesen überraschenden Effekt besteht darin, dass infolge der hohen UV-Intensität bei der Wellenlänge von 214 nm eine Defektbildung einsetzt, die von der Oberfläche des Kernglaszylinders nach Innen abnimmt. Es handelt sich dabei sowohl um solche Defekte, die eine Absorption im UV-Bereich erzeugen (induzierte Absorption), als auch um „Vorläuferdefekte“. Diese Defekte bewirken wiederum eine Absorption mit einem Maximum, das ebenfalls im Bereich der Wellenlänge von 214 nm liegt, und die insbesondere im oberflächennahen Bereich besonders wirksam ist. Die so erzeugte "Eigenabsorption" des Kernglaszylinders vermindert daher die weitere Einwirkung von energiereichem UV-Licht der Plasmaflamme, so dass das Eindringen der schädigenden UV-Strahlung in zentrale Schichten des Kernglaszylinders, wo die Ausbildung von Defekten und Vorläuferdefekten besonders kritisch ist, vermindert wird. Wesentlich ist, dass der Kernglaszylinder durch diese "Eigenabsorption" insbesondere von UV-Strahlung aus dem Wellenlängenbereich zwischen 190 und 240 nm abgeschirmt wird, denn diese Strahlung ist für das Auslösen von Defekten mit UV-Absorptionsbanden und deren Vorläuferdefekten im Kernglaszylinder entscheidend. UV-Strahlung mit einer Wellenlänge unterhalb von etwa 190 nm wird durch die Luft- oder Eigenabsorption der Plasmaflamme weitestgehend vom Kernglas-

zylinder ferngehalten, während der vergleichsweise längerwellige UV-Strahlungsanteil der Plasmaflamme oberhalb von 240 nm keine nennenswerten Defekte in Quarzglas erzeugt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird somit durch die rasche Erzeugung von UV-Strahlung absorbierenden Defekten die weitere Einwirkung schädlicher UV-Strahlung der Plasmaflamme auf den Kernglaszylinder verringert. Die aufgrund der hohen Intensität der Plasmaflamme verursachte Schädigung der Oberfläche des Kernglaszylinders bewirkt somit letztendlich nicht eine Erhöhung, sondern überraschenderweise eine Verringerung der mittleren effektiven Schädigungs-
10 sis pro Volumen an Kernglaszylindermaterial im Vergleich zu der Verfahrensweise nach dem Stand der Technik. Dabei ist die Phase des Abscheideprozesses entscheidend, bei dem noch keine oder eine nur dünne Mantelglasschicht auf dem Kernglaszylinder vorhanden ist. In einer späteren Phase des Abscheideprozesses kann die UV-Intensität der Plasmaflamme auch wieder abgesenkt werden. Das
15 Plasma wird mittels hochfrequentem Wechselstrom erzeugt. Die UV-Intensität der Plasmaflamme bei der Wellenlänge 214 nm wird durch die in das Plasma eingebrachte elektrische Leistung bestimmt. Je größer diese Leistung ist, um so größer ist im allgemeinen die UV-Intensität der Plasmaflamme, sofern keine dem entgegenwirkenden Maßnahmen getroffen werden, wie beispielsweise die Einleitung
20 eines UV-absorbierenden Gases in die Plasmaflamme. Das erfindungsgemäße Verfahren erweist sich als besonders vorteilhaft bei Vorformen, aus denen optische Fasern hergestellt werden, die in Verbindung mit ultravioletttem Licht geringer Wellenlänge eingesetzt werden sollen. Die so erzeugte Vorform weist insbesondere im Zentrum eine vergleichsweise geringe Anzahl an Defekten und Vorläufer-
25 defekten auf, so dass bei Einsatz einer Faser aus einer erfindungsgemäß hergestellten Vorform in Verbindung mit Excimerstrahlung von 248 nm und 193 nm sowohl eine hohe anfängliche Transmission im UV-Bereich als auch eine geringe induzierte Dämpfung beobachtet wird.

Dieses Ergebnis wurde für einen bestimmten Abstandsbereich zwischen der
30 Oberfläche der sich bildenden Vorform (Kernglaszylinder bzw. darauf abgeschiedenes Mantelglas) und der Plasmaflamme gefunden. Es wird angenommen, dass dieser Abstand einen geringen Einfluss auf die defekterzeugende Wirkung der

UV-Strahlung hat, so dass sich bei anderen Abständen ähnliche oder geringfügig abweichende Resultate ergeben dürften. Die Plasmaflamme wird innerhalb einer Reaktionshülse erzeugt, die von einer Hochfrequenzspule umgeben ist. Diese gibt den Anregungsbereich für das Plasma vor, wenn auch der sichtbare Bereich der Plasmaflamme über das Ende der Hochfrequenzspule hinausragen kann. Zwecks einer definierten Angabe des Abstandes zwischen der Oberfläche der sich bildenden Vorform und der Plasmaflamme wird das der Vorform zugewandte Ende der Hochfrequenzspule als Ort der Plasmaflamme definiert. Gemessen von diesem Ort ergibt sich der in der Praxis eingestellte Abstandsbereich zwischen der Oberfläche der sich bildenden Vorform und der Plasmaflamme zwischen 60 mm und 90 mm

In einer bevorzugten Verfahrensweise wird eine Plasmaflamme eingesetzt, die Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität im Bereich von 1,0 μW bis 1,4 μW abstrahlt.

UV-Strahlung von 214 nm oberhalb der angegebenen Intensitätsuntergrenze bewirkt eine besonders rasche Ausbildung der UV-Strahlung absorbierenden Schädigung, welche die weitere Einwirkung der UV-Strahlung der Plasmaflamme und die damit einhergehende Defektbildung im Zentrum des Kernglaszylinders vermindert. Bei einer Intensität oberhalb der genannten Obergrenze überwiegt die Stärke der im Randbereich verursachten Schädigungen deren absorbierende und abschirmende Wirkung.

Es hat sich auch als günstig erwiesen, die Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders beim Abscheiden von SiO_2 auf einer Oberflächentemperatur im Bereich zwischen 1550°C und 2000°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 1700°C und 1900°C, zu halten, mit der Maßgabe, dass der Kernglaszylinder einen Außendurchmesser von mindestens 40 mm, vorzugsweise von mindestens 60 mm aufweist.

Beim Abscheideprozess kommt es zu einer Erwärmung des Kernglaszylinders, die dazu führt, dass Diffusionsvorgänge schneller ablaufen. Dadurch können beispielsweise Verunreinigungen leichter in das Zentrum des Kernglaszylinders gelangen, oder es können vorgegebene Konzentrationsprofile einer Dotierstoffver-

teilung beeinträchtigt werden. Daher ist es wünschenswert, die Erwärmung des Kernglaszylinders beim Abscheiden möglichst gering zu halten. Andererseits ist eine gewisse Erwärmung zum Abscheiden und Sintern der Mantelglasschicht unumgänglich. Die Temperatur nimmt von der Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders aus nach innen hin ab. Im Innern des Kernglaszylinders herrscht somit eine niedrigere Temperatur als im Bereich der Zylindermantelfläche. Bei Einsatz eines Kernglaszylinders mit dem Außendurchmesser von mindestens 40 mm, vorzugsweise mindestens 60 mm und in Verbindung mit der genannten Oberflächentemperatur - die im Auftreffpunkt der Plasmaflamme auf der Oberfläche des Kernglaszylinders (oder im Auftreffpunkt der Verlängerung der Hauptausbreitungsrichtung der Plasmaflamme in Richtung auf die Oberfläche) - gemessen wird, herrscht im Zentrum des Kernglaszylinders offenbar eine so geringe Temperatur, dass sich Diffusionsvorgänge wenig bemerkbar machen. Dadurch werden Reinheit und Reproduzierbarkeit der Fasereigenschaften verbessert und die Einhaltung der Vorgaben für das Brechzahlprofil und der Dämpfungseigenschaften des Kernglaszylinders wird erleichtert.

Im Hinblick auf eine hohe Transmission hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn die SiO_2 -Partikel auf der Zylindermantelfläche in Schichten mit einer Schichtdicke abgeschieden werden, derart, dass sie in der optischen Faser Lagen mit Lagenstärken von maximal $0,05 \mu\text{m}$ ergeben.

Durch die Ausbildung dünner Schichten auf der Zylindermantelfläche wird in Abhängigkeit vom Ausziehverhältnis zwischen Vorform und Faser erreicht, dass diese Schichten in der aus der Vorform gezogenen optischen Faser in Lagen mit Dicken von weniger als $0,05 \mu\text{m}$ vorliegen. Diese Lagenstärke liegt deutlich unterhalb der Wellenlänge des in der Faser geführten Lichts, so dass Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lagen und dem Licht vermieden werden. Im Gegensatz hierzu können dickere Schichten, welche in der optischen Faser zu Lagen mit einer Dicke von mehr als $0,1 \mu\text{m}$ führen, und die somit in der Größenordnung der Wellenlänge des darin geführten Lichtes liegen, die optische Transmission beeinträchtigen. Der Kerndurchmesser einer typischen Multimodefaser liegt bei $200 \mu\text{m}$. Bei Einsatz eines Kernglaszylinders mit einem Außendurchmesser von 70 mm ergibt sich ein Ausziehverhältnis von 350, so dass bei diesem Beispiel vorteilhafte

Schichtdicken der Mantelglasschicht erfindungsgemäß bei weniger als 15 µm liegen.

Die oben angegebene Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs beschriebenen Verfahren zur Herstellung einer Vorform unter Einsatz eines Mantelglasrohres
5 erfindungsgemäß auch dadurch gelöst, dass das Mantelglasrohr auf den Kern-
glaszylinder aufkollabiert wird, und dass vor dem Aufkollabieren das Substratrohr entfernt wird.

Bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Träger für das
POD-Verfahren nicht der Kernglaszylinder eingesetzt, sondern ein Substratrohr
10 aus Quarzglas. Dabei kommt es infolge des UV-Anteils der Plasmaflamme beim
Abscheideprozess zwangsläufig zu einer Bildung von Defekten in der Quarzglas-
matrix des Substratrohres, wie oben bereits erläutert.

Dadurch, dass das Substratrohr vor dem Aufkollabieren des Mantelglasrohres
entfernt wird, hat jedoch die Schädigung des Substratrohres keine Auswirkung auf
15 das Kernglas der Vorform und auf die daraus erhaltene Faser. Der Kernglaszylinder bleibt bei dieser Verfahrensvariante somit vollkommen unbeeinflusst von der
UV-Strahlung der Plasmaflamme.

Die im Mantelglas herstellungsbedingt erzeugten UV-absorbierenden Defekte und
Vorläuferdefekte wirken sich auf die Dämpfung und Strahlenbeständigkeit der Fa-
20 ser nur wenig aus, da zum einen die Fluordotierung die Defektbildung vermindert
und zu anderen die im Mantelglas geführte Intensität bei einer Multimodefaser mit
einer typischen Numerischen Apertur (NA) von 0,22 und einem Kerndurchmesser
von 200 µm gering ist. Die so erhaltenen Multimodefasern zeichnen sich durch
eine geringe Absorption bei einer Wellenlänge von 214 nm aus, die bei deutlich
25 weniger als 1 db/m, in der Regel sogar weniger als 0,7 db/m, liegt.

Das Substratrohr kann mechanisch (durch Schleifen, Polieren, Bohren) oder
chemisch (durch Ätzen) entfernt werden. Die letztgenannte Verfahrensweise hat
sich besonders bewährt.

Dadurch, dass das Substratrohr durch Ätzen entfernt wird, wird ein Eintragen von Verunreinigungen durch mechanische Werkzeuge oder Abrassivmittel in die auf dem Substratrohr abgeschiedene Mantelglasschicht vermieden.

Das Substratrohr kann nach Abschluss des POD-Verfahrens entfernt werden. Es hat sich aber als besonders günstig erwiesen, das Substratrohr während des Erzeugens des Mantelglasrohres durch Einleiten eines Ätzgases in dessen Innenbohrung abzuätzen.

Durch Abätzen des Substratrohres während des POD-Verfahrens wird die Prozesszeit - im Vergleich zu einem nachträglichen Abätzen - insgesamt verkürzt, wodurch die Prozesskosten reduziert und eine unerwünschte Diffusion von Fluor infolge eines Heißprozesses verringert wird. Gleichzeitig kann das Ätzgas zur Stabilisierung der Innenbohrung einen vorgegebenen Innendruck erzeugen.

Als Ätzgas wird vorzugsweise SF_6 eingesetzt.

SF_6 bewirkt ein rasches Abätzen des Quarzglases unter Bildung von flüchtigen Verbindungen von Silizium und Fluor und es wirkt gleichzeitig einer Ausdiffusion von Fluor aus dem Mantelglasrohr entgegen.

Um einerseits eine ausreichende thermische Belastbarkeit des Substratrohres zu gewährleisten und andererseits das Abätzen zu erleichtern, wird ein Substratrohr eingesetzt, das eine Wandstärke im Bereich zwischen 2 und 10 mm aufweist.

Bei der nach diesem Verfahren erhaltenen Vorform sind in der an die innere Mantelglasoberfläche angrenzenden Kontaktfläche keine oder wenige durch UV-Strahlung verursachten Defekte vorhanden, so dass eine aus dieser Vorform gezogene Multimodefaser bei einer Wellenlänge von 214 nm eine Dämpfung von maximal 1 db/m aufweist.

Die erfindungsgemäß hergestellte Vorform wird besonders bevorzugt zur Herstellung von Fasern für die Übertragung von UV-Strahlung hoher Energiedichte im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 250 nm eingesetzt. Sie ist aufgrund ihrer hohen Transmission und ihrer Strahlenbeständigkeit insbesondere für die Übertragung von energiereicher Excimerlaser-UV-Strahlung mit Wellenlängen von 248 nm und 193 nm gut geeignet.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Patentzeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen im Einzelnen

- Figur 1** das POD-Verfahren zur Herstellung einer Vorform in schematischer Darstellung,
- 5 **Figur 2** einen radialen Querschnitt einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vorform in schematischer Darstellung,
- Figur 3** den zur Messung der Intensität der Plasmaflamme im UV-Wellenlängenbereich eingesetzten Messaufbau nach der PFI-Methode,
- 10 **Figur 4** ein Diagramm zur Absorption der im Kernglaszylinder erzeugten Schädigungen durch den UV-Anteil der Plasmaflamme, und
- Figur 5** ein Diagramm zur optischen Dämpfung verschiedener optischer Fasern im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 350 nm.

In **Figur 1** ist schematisch das Verfahren zur Herstellung einer Vorform für sogenannte Multimode-Fasern mit stufenförmigen Brechungsindexprofil dargestellt.

15 Hierzu wird ein Stab 3 aus hochreinem, undotiertem synthetischem Quarzglas mit einem Durchmesser von 85 mm bereitgestellt und mittels eines "Plasma-Outside-Deposition-Verfahrens" (POD-Verfahren) mit einem Mantel 4 aus fluordotiertem Quarzglas beschichtet. Einem Plasmabrenner 1 werden hierzu SiCl_4 , Sauerstoff und SF_6 zugeführt und in einer dem Plasmabrenner 1 zugeordneten Brennerflamme 2 zu SiO_2 -Partikeln umgesetzt. Die Hauptausbreitungsrichtung der Plasmaflamme 2 ist durch eine punktierte Linie 5 angedeutet. Indem der Plasmabrenner 1 entlang des Stabes 3 reversierend von einem Ende zum anderen Ende bewegt wird, werden die SiO_2 -Partikel schichtweise auf der Zylindermantelfläche des

20 um seine Längsachse 6 rotierenden Stabes 3 abgeschieden. Auf diese Weise gelingt es, hohe Fluorkonzentrationen von mehr als 3 Gew.-% in dem Quarzglasnetzwerk des Mantels 4 einzubinden. Die Plasmaflamme 2 wird innerhalb einer Reaktionshülse 8 aus Quarzglas erzeugt, das von einer Hochfrequenzspule 7 umgeben ist. Die Hochfrequenzspule 7 hat eine Höhe von ca. 92 mm und sie wird

30 von der Reaktionshülse 8 um ca. 7,5 mm überragt. Zwischen dem oberen Ende

der Hochfrequenzspule 7 und der Oberfläche des Stabes 3 wird ein Abstand von 65 mm eingestellt, der auch im Verlaufe des Abscheideprozesses nicht verändert wird.

Erfindungsgemäß wird die Stärke des Plasmas durch Einspeisen einer entsprechenden elektrischen Leistung so eingestellt, dass die Plasmaflamme 2 UV-Strahlung einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität von 1,3 μ W abstrahlt. Dadurch werden in dem Stab 3 und insbesondere in den oberflächennahen Bereichen des Stabes 3 Defekte und Vorläuferdefekte erzeugt, die eine Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 250 nm bewirken und die weiter unten anhand der Figuren 4 und 5 noch näher erläutert werden.

Im Bereich des Auftreffpunktes der Plasmaflamme 2 auf der Oberfläche des Stabes 3 bzw. des Mantels 4 wird mittels einer IR-Kamera kontinuierlich die Oberflächentemperatur gemessen. Mit zunehmendem Außendurchmesser der sich bildenden Vorform nimmt die Oberfläche zu und damit die Oberflächentemperatur ab. Um im Bereich der Oberfläche eine konstante Temperatur von 1800 °C aufrecht zu erhalten, wird die Intensität der Plasmaflamme 2 fortlaufend erhöht.

Die Rotationsgeschwindigkeit des Stabes 3 und die Translationsgeschwindigkeit des Plasmabrenners 1 werden so eingestellt, dass die einzelnen Mantelglas-schichten eine mittlere Stärke von etwa 12 μ m aufweisen. Diese führen bei einem Ausziehverhältnis von Vorform und Faser zu einer Multimodefaser mit einem Kerndurchmesser von 200 μ m und zu Mantelglas-Lagen mit Lagenstärken um 0,03 μ m, die deutlich unterhalb der Arbeitswellenlänge beim bestimmungsgemäßen Einsatz der Faser liegen und daher deren Transmissionseigenschaften nicht beeinträchtigen.

Figur 2 zeigt die nach dem Verfahren erhaltene Vorform in einem radialen Querschnitt. Die Bezugsziffer 21 ist der Vorform für optische Fasern insgesamt zugeordnet. Die Vorform besteht aus einem Kern 22 aus reinem Quarzglas, das einen Brechungsindex bei 633 nm von 1,4571 aufweist, und aus einem Mantel 23 aus fluordotiertem Quarzglas, das bei einer Wellenlänge von 633 nm einen Brechungsindex von 1,440 aufweist. Der Fluorgehalt des Mantelglases liegt bei 5 Gew.-%. Der Gehalt an Hydroxylgruppen im Kern 22 liegt bei 700 Gew.-ppm.

Der Kern 22 hat einen Durchmesser von 85 mm, und der Mantel 23 einen Außendurchmesser von 93,5 mm. Im Bereich der Kontaktfläche zwischen Kern 22 und Mantel 23 ist ein in den Kern 22 hineinreichender Bereich durch punktierte Linien angedeutet, der eine mit strukturellen Defekten besonders stark durchsetzte „Schädigungsschicht“ 24 andeutet. Die Defekte der Schädigungsschicht 24 werden während des Abscheideprozesses infolge der hohen UV-Intensität der Plasmaflamme 2 erzeugt. Die Dichte dieser Defekte nimmt innerhalb der Schädigungsschicht 24 und auch innerhalb des Kerns 22 von außen nach innen ab, so dass eine genaue Dicke nicht angegeben werden kann.

- 10 Nachfolgend wird die für die Messung der UV-Intensität der Plasmaflamme verwendete Messmethode und der Messaufbau anhand von **Figur 3** beschrieben:

Bei der hier eingesetzten PFI-Methode zur Plasmaflammenintensitätsbestimmung wird ein Teil des Flammenzentrums der Plasmaflamme 2 auf eine kalibrierte Fotodiode 31 abgebildet. Mit einer CaF_2 -Linse 32, die sich in einem Abstand von 23 cm vom Zentrum der Plasmaflamme 2 befindet, wird ein Beobachtungspunkt aus dem Flammenzentrum auf eine Polymicro UVMI-Faser 33 einer Länge von 50 cm abgebildet. Das vordere Faserende hat von der Längsachse der CaF_2 -Linse 32 einen Abstand von 9,48 cm. Das am anderen Faserende der UVMI-Faser 33 austretende Licht wird nach Durchlaufen eines Bandpassfilters 34, der ein Maximum der Transmission bei einer Wellenlänge um 214 nm aufweist, auf die Fotodiode 31 gelenkt. Die Fläche der Fotodiode 31 wird hierbei nicht vollständig ausgeleuchtet. Wichtige Kenngrößen der optischen Komponenten für diese Messung der UV-Intensität der Plasmaflamme bei einer Wellenlänge von 214 nm sind:

CaF₂-Linse 32:

- 25 Brennweite 94,8 mm; Transmission 92,4%

UVMI-Faser 33:

Länge: 0,5 m; Kerndurchmesser: 200 µm; Transmission 84,3%, NA = 0,22

Bandpassfilter 34:

Mittenwellenlänge: 214 nm; FWHM-Bandbreite: 10 nm; Transmission: 17,3 %

- 30 Fotodiode 31:

Photostrom/Lichtleistung : 0,77 mA/mW

- 13 -

Die eingesetzte UVMI-Faser 33 ist mit Wasserstoff beladen und weist im Messbereich der UV-Strahlung keine Fotodegradation auf. Die Fotodegradation der übrigen Komponenten ist zu vernachlässigen.

Die Durchmesser D des Beobachtungspunktes resultiert aus der Numerischen Apertur (NA) der Faser 33 und der Brennweite der eingesetzten Linse 32 zu:

$$D = 2 \cdot \tan(\arcsin(NA)) \cdot 9,48 \text{ cm} = 4,2 \text{ cm}.$$

Die Blickrichtung erfolgt nicht senkrecht zur vertikal verlaufenden Hauptausbreitungsrichtung 35 der Plasmaflamme 2, sondern in einem Winkel von ca. 82° dazu, wie dies die Winkelangabe zur Horizontalen 36 ausweist. Als Beobachtungspunkt innerhalb der Plasmaflamme 2 wird der Bereich maximaler Intensität am oberen Rand der Reaktionshülse 8 (und außerhalb dieser) gewählt, welche die Spule 7 um 5 - 10 mm überragt. Es ist anzunehmen, dass innerhalb der Reaktionshülse 8 auch eine noch höhere UV-Intensität gemessen werden könnte, was aber in der Praxis nur mit großem Aufwand zu bestimmen ist. Die Messung liefert als Ergebnis eine integrale Intensität über einen Bereich der Plasmaflamme 2, der in Figur 3 als Projektion 30 des Messflecks auf die umhüllende der Plasmaflamme 2 angedeutet ist.

Das Diagramm von **Figur 4** zeigt schematisch über dem Wellenlängenbereich zwischen 180 nm und 360 nm die relative Transmission (bezogen auf die Anfangstransmission) von Quarzglas nach der Schädigung infolge der UV-Strahlung der Plasmaflamme 2. Die dabei erzeugten Defekte rufen einen Absorptionsverlauf 41 hervor, für den eine ausgeprägte Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 214 nm charakteristisch ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Absorptionsbande 41 im Wesentlichen durch die Überlagerung der Absorptionen zweier Defektarten ergibt. Die eine dieser Defektarten zeigt einen Absorptionsverlauf mit ausgeprägtem Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 214 nm (hervorgerufen durch sogenannte E'-Zentren; Linie 42) und die andere bewirkt im Wellenlängenbereich um 265 nm einen flachen Absorptionsverlauf (hervorgerufen durch sogenannte NBOH-Zentren; Linie 43). Insgesamt bewirken die so erzeugten Defekte nachfolgend eine Absorption UV-Strahlung der Plasmaflamme 2 im Wel-

lenlängenbereich zwischen 180 nm und 260 nm und damit eine Verringerung der UV-Belastung des Zentrums der Kernglasschicht 22 (Figur 2).

In dem Diagramm von **Figur 5** ist auf der y-Achse die an optischen Fasern gemessene Dämpfung in dB/m, und auf der x-Achse die Wellenlänge aufgetragen.

- 5 Die obere der beiden dargestellten Kurven 51 zeigt den Dämpfungsverlauf über dem Wellenlängenbereich von 200 bis 350 nm bei einer nach dem Stand der Technik hergestellten optischen Faser mit einer Intensität der Plasmaflamme von 0,7 μ W beim POD-Prozess. Die darunter liegende Kurve 52 zeigt den Dämpfungsverlauf bei einer optischen Faser, die aus einer nach dem erfindungs-
- 10 gemäßen Verfahren hergestellten Vorform hergestellt worden ist (mit einer Intensität der Plasmaflamme von 1,2 μ W beim POD-Prozess).

Daraus ist ersichtlich, dass die optische Dämpfung, insbesondere bei kurzen Wellenlängen im Bereich zwischen 210 und 300 nm bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten optischen Fasern 52 geringer ist als bei

15 der nach dem Standardverfahren hergestellten Faser 51. Die Faser 52 zeigt insbesondere im Bereich der Wellenlängen um 215 nm und 265 nm ein deutlich geringere Absorption und ist daher für Anwendungen für die Übertragung ultravioletter Strahlung, insbesondere für die Übertragung von energiereicher UV-Strahlung einer Wellenlänge von 248 nm und 193 nm, gut geeignet.

- 20 Alternativ zu dem anhand Figur 1 erläuterten Verfahren wird die Mantelglasschicht mittels POD-Verfahren auf einem Substratrohr aus Quarzglas abgeschieden. Das Substratrohr hat einen Außendurchmesser von 86 mm und eine Wandstärke von 4 mm.

Während des Abscheideprozesses wird in die Bohrung des Substratrohres ein

25 Ätzgasstrom aus SF_6 eingeleitet. Auf dem Substratrohr wird wie anhand Figur 1 beschreiben eine Mantelglasschicht mit einer Dicke von ca. 4,3 mm erzeugt. Der Ätzgasstrom aus SF_6 ist so bemessen, dass unmittelbar vor Abschluss des Außenabscheideprozesses das Substratrohr vollständig abgetragen, und lediglich das Mantelglasrohr mit einer Wandstärke von ca. 4 mm erhalten wird.

- 30 Zur Herstellung einer Vorform wird das Mantelglasrohr auf einen Kernstab mit einem Durchmesser von 85 mm aufkollabiert. Die Vorform zeichnet sich dadurch

- 15 -

aus, dass ihr Kernglas trotz eines im POD-Verfahren erzeugten Mantels keinerlei Defekte aufweist, die durch UV-Strahlung – etwa der Plasmaflamme – entstanden sind. Aus der Vorform wird eine Multimodefaser mit einem Kerndurchmesser von 200 μm gezogen. Diese weist bei einer Wellenlänge von 214 nm eine anfängliche Dämpfung von 0,6 dB/m auf. Die Faser wurde außerdem einem UV-Bestrahlungstest unterworfen, wobei eine 2 m lange Faser mit 200 μm Kerndurchmesser vier Stunden lang mit einer Deuteriumlampe bestrahlt wurde. Die in die Faser eingekoppelte Leistung betrug hierbei 70 nW/nm bei der Wellenlänge 214 nm. Unter diesen Bedingungen wurde eine Zusatzdämpfung von 4dB bei 214 nm festgestellt.

Die aus der Vorform gezogenen Fasern zeichnen sich durch hohe Transmission für UV-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 250 nm und durch eine gute UV-Strahlenbeständigkeit aus.

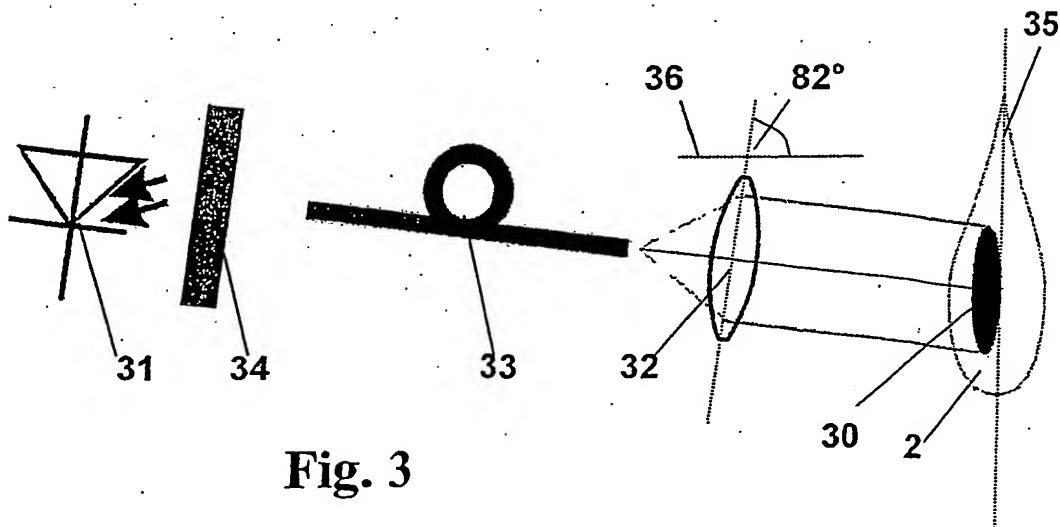
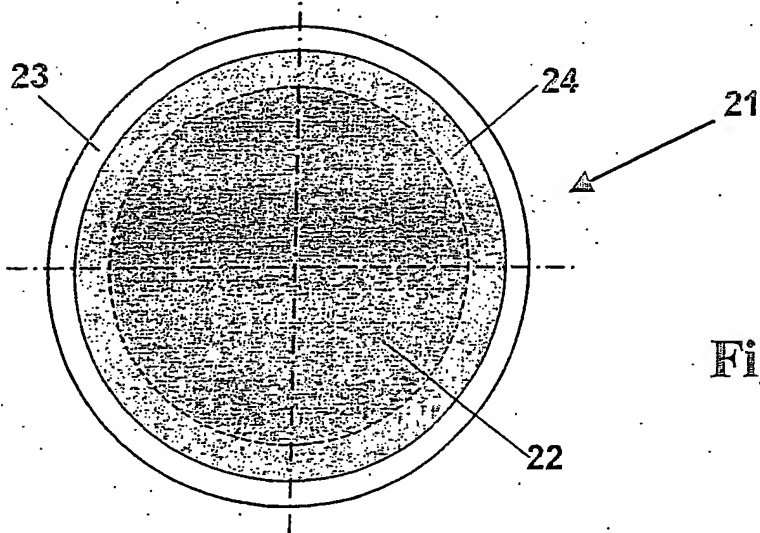
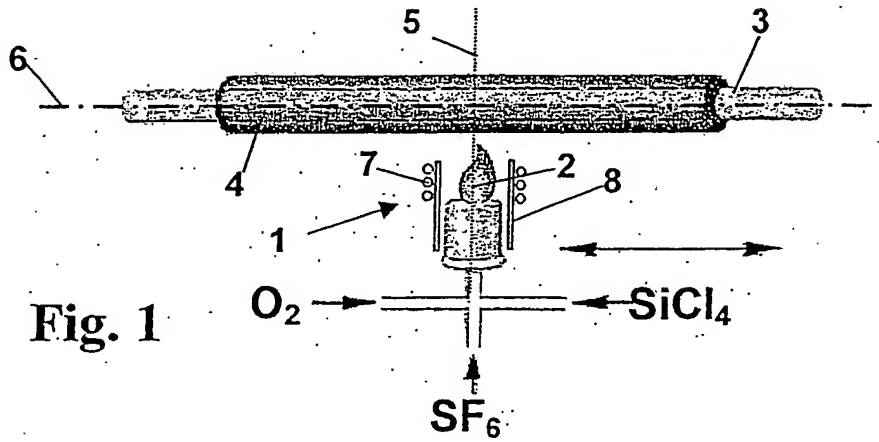
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern, durch Erzeugen eines mit Fluor dotierten SiO_2 -Mantelglases (4) auf einem um seine Längsachse (6) rotierenden Kernglaszylinder (3), indem einem Plasmabrenner (1) eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt wird, diese in einer dem Plasmabrenner (1) zugeordneten Plasmaflamme (2) zu SiO_2 -Partikeln oxidiert und die SiO_2 -Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders (3) schichtweise abgeschieden und zu dem Mantelglas (4) gesintert werden, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung und Abscheidung der SiO_2 -Partikel auf dem Kernglaszylinder (3) eine Plasmaflamme (2) eingesetzt wird, die ultraviolettes Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität von mindestens 0,9 μW - ermittelt anhand der Plasmaflammenintensitätsmessung - abstrahlt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Plasmaflamme (2) eingesetzt wird, die Licht einer Wellenlänge von 214 nm mit einer Intensität im Bereich von 1,0 μW bis 1,4 μW abstrahlt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders (3) beim Abscheiden von SiO_2 auf einer Oberflächentemperatur im Bereich zwischen 1550°C und 2000°C gehalten wird, und dass der Kernglaszylinder (3) einen Außendurchmesser von mindestens 40 mm aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zylindermantelfläche des Kernglaszylinders (3) beim Abscheiden von SiO_2 auf einer Oberflächentemperatur im Bereich zwischen 1700°C und 1900°C gehalten wird, und dass der Kernglaszylinder (3) einen Außendurchmesser von mindestens 60 mm aufweist.

- 17 -

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO_2 -Partikel auf der Zylindermantelfläche in Schichten mit einer Schichtdicke abgeschieden werden, derart, dass sie in der optischen Faser Lagen mit Lagenstärken von maximal $0,05 \mu\text{m}$ ergeben.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung einer Vorform für optische Fasern, durch Bereitstellen eines Mantelglasrohres aus mit Fluor dotiertem Quarzglas zur Umhüllung eines Kernglases, wobei zum Erzeugen des Mantelglasrohres einem Plasmabrenner eine siliziumhaltige Ausgangssubstanz zugeführt, diese in einer dem Plasmabrenner zugeordneten Plasmaflamme zu SiO_2 -Partikeln
10 oxidiert und die SiO_2 -Partikel unter Gegenwart von Fluor auf der Zylindermantelfläche eines um seine Längsachse rotierenden Substratrohres aus Quarzglas schichtweise abgeschieden und gesintert werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Mantelglasrohr auf den Kernglaszylinder aufkollabiert wird, und dass vor dem Aufkollabieren das Substratrohr entfernt wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratrohr durch Ätzen entfernt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratrohr während des Erzeugens des Mantelglasrohres durch Einleiten eines Ätzgases in dessen Innenbohrung abgeätzt wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Ätzgas SF_6 eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Substratrohr eingesetzt wird, das eine Wandstärke im Bereich zwischen 2 mm und 10 mm aufweist.

1/2



2/2

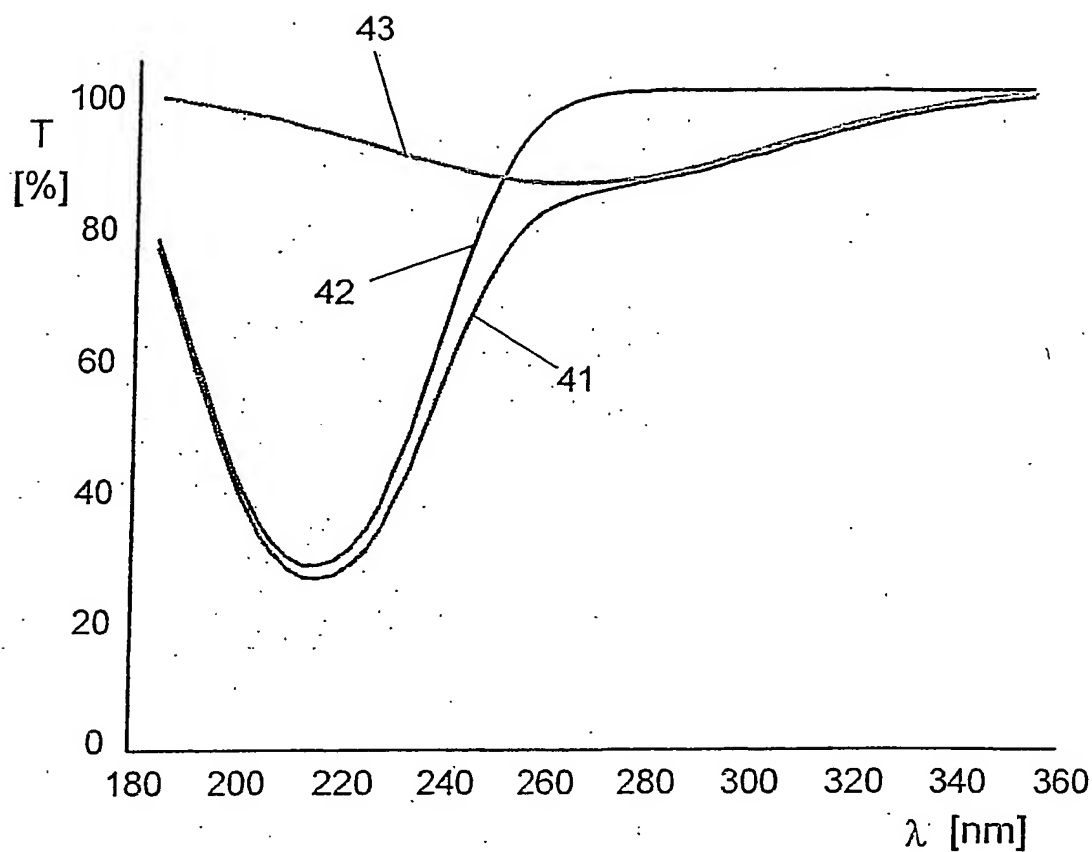


Fig. 4

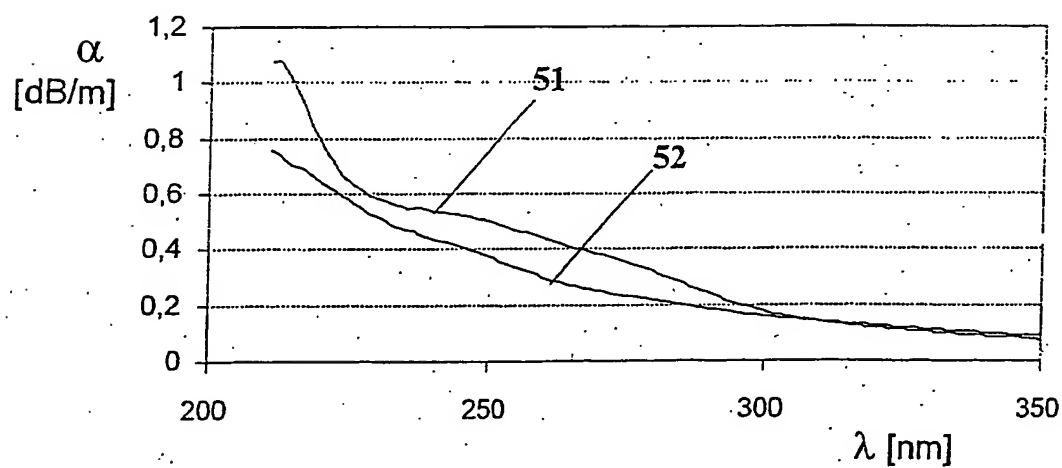


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP2004/003665

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1- 5

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-5

method of producing a preform by plasma deposition on a core glass rod using a particular plasma flame.

2. Claims 6-10

method of producing a preform by plasma deposition on a cladding substrate pipe, collapse of the pipe onto a core glass cylinder, the substrate pipe being removed prior to the collapse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003665 -

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03B37/014 C03B37/012

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 162 908 A (RAU KARLHEINZ ET AL) 31 July 1979 (1979-07-31) cited in the application claim 1	1
A	----- US 6 253 580 B1 (DANILOV EVGUENIC BORISOVICH ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) cited in the application column 5, line 62 - column 6, line 2; claim 1 column 4, line 38 - line 46	1
A	----- WO 99/52832 A (GOUSKOV MIKHAIL IVANOVICH ; DANILOV EVGUENI BORISOVICH (RU); ASLAMI MO) 21 October 1999 (1999-10-21) claims 1,5 ----- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 2004

Date of mailing of the international search report

26. 11. 2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroud, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003665

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31 March 1995 (1995-03-31) & JP 6 321553 A (FUJIKURA LTD), 22 November 1994 (1994-11-22) abstract -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0130, no. 56 (C-566), 8 February 1989 (1989-02-08) & JP 63 248733 A (HITACHI CABLE LTD), 17 October 1988 (1988-10-17) abstract -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0130, no. 15 (C-559), 13 January 1989 (1989-01-13) & JP 63 222035 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 14 September 1988 (1988-09-14) abstract -----	1
A	BIRYUKOV A S ET AL: "USE OF A MICROWAVE DISCHARGE AT ATMOSPHERIC PRESSURE TO OBTAIN OPTICAL FIBERS WITH FLUOROSILICATE GLASS REFLECTING CLADDING" SOVIET TECHNICAL PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 17, no. 3, March 1991 (1991-03), pages 188-189, XP000242111 the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003665

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4162908	A	31-07-1979	DE	2536457 A1	17-02-1977
			CH	620181 A5	14-11-1980
			FR	2321459 A1	18-03-1977
			GB	1492920 A	23-11-1977
			JP	52024217 A	23-02-1977
			NL	7609083 A ,B,	18-02-1977
			US	RE30883 E	16-03-1982

US 6253580	B1	03-07-2001	AU	1832899 A	12-07-1999
			AU	7093000 A	26-03-2001
			BR	9807783 A	07-05-2002
			CA	2281541 A1	01-07-1999
			CN	1129558 B	03-12-2003
			DE	29823926 U1	13-01-2000
			GB	2351287 A ,B	27-12-2000
			GB	2337047 A	10-11-1999
			HK	1037598 A1	09-08-2002
			JP	2001512414 T	21-08-2001
			RU	2217391 C2	27-11-2003
			TW	575529 B	11-02-2004
			WO	0116039 A1	08-03-2001
			WO	9932412 A1	01-07-1999
			ZA	9811653 A	18-06-1999

WO 9952832	A	21-10-1999	AU	750390 B2	18-07-2002
			AU	3488499 A	01-11-1999
			BR	9909569 A	05-11-2002
			CA	2328143 A1	21-10-1999
			CN	1332702 T	23-01-2002
			EP	1086053 A1	28-03-2001
			JP	2003510234 T	18-03-2003
			RU	2235071 C2	27-08-2004
			WO	9952832 A1	21-10-1999
			US	6536240 B1	25-03-2003
			ZA	9902666 A	13-10-1999

JP 6321553	A	22-11-1994	JP	3428066 B2	22-07-2003

JP 63248733	A	17-10-1988	NONE		

JP 63222035	A	14-09-1988	JP	2114585 C	06-12-1996
			JP	8032572 B	29-03-1996

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1- 5

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-5

Verfahren zur Herstellung einer Vorform durch Abscheidung mittels Plasma auf einem Kernglasstab, wobei eine bestimmte Plasmaflamme eingesetzt wird

2. Ansprüche: 6-10

Verfahren zur Herstellung einer Vorform durch Abscheidung mittels Plasma auf einem Mantelsubstratrohr, Aufkollabieren des Rohres auf einen Kernglaszylinder, wobei vor dem Kollabieren das Substratrohr von dem Mantelglas entfernt wird

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003665

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03B37/014 C03B37/012

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 162 908 A (RAU KARLHEINZ ET AL) 31. Juli 1979 (1979-07-31) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1
A	US 6 253 580 B1 (DANILOV EVGUENIC BORISOVICH ET AL) 3. Juli 2001 (2001-07-03) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 62 - Spalte 6, Zeile 2; Anspruch 1 Spalte 4, Zeile 38 - Zeile 46	1
A	WO 99/52832 A (GOUSKOV MIKHAIL IVANOVICH ; DANILOV EVGUENI BORISOVICH (RU); ASLAMI MO) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Ansprüche 1,5	1
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. 11. 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stroud, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003665

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1995, Nr. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) & JP 6 321553 A (FUJIKURA LTD), 22. November 1994 (1994-11-22) Zusammenfassung -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0130, Nr. 56 (C-566), 8. Februar 1989 (1989-02-08) & JP 63 248733 A (HITACHI CABLE LTD), 17. Oktober 1988 (1988-10-17) Zusammenfassung -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0130, Nr. 15 (C-559), 13. Januar 1989 (1989-01-13) & JP 63 222035 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 14. September 1988 (1988-09-14) Zusammenfassung -----	1
A	BIRYUKOV A S ET AL: "USE OF A MICROWAVE DISCHARGE AT ATMOSPHERIC PRESSURE TO OBTAIN OPTICAL FIBERS WITH FLUOROSILICATE GLASS REFLECTING CLADDING" SOVIET TECHNICAL PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 17, Nr. 3, März 1991 (1991-03), Seiten 188-189, XP000242111 das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003665

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4162908	A	31-07-1979	DE	2536457 A1	17-02-1977
			CH	620181 A5	14-11-1980
			FR	2321459 A1	18-03-1977
			GB	1492920 A	23-11-1977
			JP	52024217 A	23-02-1977
			NL	7609083 A ,B,	18-02-1977
			US	RE30883 E	16-03-1982

US 6253580	B1	03-07-2001	AU	1832899 A	12-07-1999
			AU	7093000 A	26-03-2001
			BR	9807783 A	07-05-2002
			CA	2281541 A1	01-07-1999
			CN	1129558 B	03-12-2003
			DE	29823926 U1	13-01-2000
			GB	2351287 A ,B	27-12-2000
			GB	2337047 A	10-11-1999
			HK	1037598 A1	09-08-2002
			JP	2001512414 T	21-08-2001
			RU	2217391 C2	27-11-2003
			TW	575529 B	11-02-2004
			WO	0116039 A1	08-03-2001
			WO	9932412 A1	01-07-1999
			ZA	9811653 A	18-06-1999

WO 9952832	A	21-10-1999	AU	750390 B2	18-07-2002
			AU	3488499 A	01-11-1999
			BR	9909569 A	05-11-2002
			CA	2328143 A1	21-10-1999
			CN	1332702 T	23-01-2002
			EP	1086053 A1	28-03-2001
			JP	2003510234 T	18-03-2003
			RU	2235071 C2	27-08-2004
			WO	9952832 A1	21-10-1999
			US	6536240 B1	25-03-2003
			ZA	9902666 A	13-10-1999

JP 6321553	A	22-11-1994	JP	3428066 B2	22-07-2003

JP 63248733	A	17-10-1988	KEINE		

JP 63222035	A	14-09-1988	JP	2114585 C	06-12-1996
			JP	8032572 B	29-03-1996
